

⑬日本国特許庁(JP)

⑭特許出願公開

⑯公開特許公報(A)

昭54—159459

①Int. Cl.²
C 08 L 83/04
C 08 G 77/20

識別記号 ②日本分類
25(1) D 81

庁内整理番号 ③公開 昭和54年(1979)12月17日
7167—4 J
7167—4 J

発明の数 1
審査請求 有

(全 6 頁)

④硬化し得る組成物

ドランド・ウエストブライアー
3612

⑤特 願 昭54—55194

⑦出 願 人 ダウ・コーニング・コーポレー
ション

⑥出 願 昭54(1979)5月4日

優先権主張 ⑧1978年6月5日⑨米国(US)
⑩912794

アメリカ合衆国ミシガン州ミツ
ドランド(番地なし)

⑪発 明 者 グリー・エドワード・レグロウ
アメリカ合衆国ミシガン州ミツ

⑫代 理 人 弁理士 浅村睦 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

硬化し得る組成物

2. 特許請求の範囲

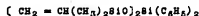
(1) 実質的に、

(a) $C_6H_5SiO_3/2$ 単位67ないし85モルチ、
及び $CH_2 = CH(CH_3)_2SiO_3/2$ 単位33ない
し55モルチを含有する有機ポリシロキサ
ンであつて、しかも1分子当たり平均少く
とも8個のケイ素原子を有する難溶有機ポリ
シロキサンと、

(b) 前記(a)に対する、水素化ケイ素含有ポリシ
ロキサン交差結合剤であつて、しかも前記
(a)及び下記(d)中に存在する $CH_2 = CHSi -$ の
1モル当たり水素化ケイ素約0.9ないし約
1.1モルを供給するのに十分な量において
存在する該(b)と、

(c) 該水素化ケイ素と $CH_2 = CHSi -$ との反応
に対し触媒作用をするのに十分な量の白金
触媒と、

(d) 式：



を有する反応性希釈剤、

との混合物より成る改良された硬化し得る組成物
(2) (a)、(b)及び(d)の合計重量/00万部当り、白
金触媒(c)が存在する特許請求の範囲第1項記載
の硬化し得る組成物。

(3) (a)及び(d)中における $CH_2 = CHSi -$ の1モル当
り水素化ケイ素約1.0モルを供給するのに十分な
量で(b)が存在する特許請求の範囲第1項記載の硬
化し得る組成物。

(4) (d)が(a)の存在量を基準にして2.0ないし5.0
重量部の量で存在する特許請求の範囲第1項記載
の硬化し得る組成物。

(5) (d)の存在量が25部であり、かつ(b)が75部
存在する特許請求の範囲第4項に記載の硬化し得
る組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は反応性希釈剤を含有する、硬化し得る

有機ポリシロキサン樹脂に關する。

置換有機基がメチル、フェニル、ビニル及び（または）これらと類似の有機基である有機ポリシロキサン樹脂は周知である。これらの物質は、ケイ素上の、過酸化水素作用を受けたビニル基、またはケイ素上のアルケニル基に対する、白金触媒作用された水酸化ケイ素付加によるような種々の機構を通じて硬化する。これら有機ポリシロキサン樹脂の粘り強さ、及び高温における強度の保持のような性質がそれらを圧型用樹脂としての応用に有用ならしめている。

圧型用に有用な樹脂は5.0ないし200 Pa・sまたはそれ以上の粘度の高粘性を有するものである。これらの樹脂は所望の強度を有するとはいえ、一つの重大な欠点を有する。それら樹脂は、その高粘性の故に使用に當つて取扱いが極めて困難である。すなわち、それら樹脂は所定の型に圧入する際に速やかに圧入されず、かつ流れが悪い。

それ故、いかにして低粘性樹脂を、その望ましい性質にみまわしく使用し、同時に望ましい取

扱い特性を得ることができるといふことに關する問題が提起されている。

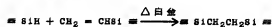
明らかな解決法の一つは該樹脂を溶媒で希釈することである。しかしこの試みは圧型用樹脂を硬化するために加熱する際に気泡捕獲（bubble entrapment）を行わなければならないことになる。それはまた圧型された樹脂から溶媒を除去するという、時間のかかる工程を設けることにもなる。

取扱い上の問題を解決する最近の試みとしては、系内に低分子重交差結合剤を添加することである。例えばクラーク（Clark）は米国特許第3,949,307号明細書において、1部成要素（one-part）の、硬化し得る圧型用樹脂を示し、反応性アルケニル官能樹脂の一部として

$[\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2 \text{SiO}_{1/2}]_2 \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ を使用することを提案している。このものは過酸化水素触媒を使用することにより硬化される。これらの物質は1部成要素であること、すなわち金実質的成分を一緒に混合し、かつ該物質を硬化させることなく貯蔵

することができるという利点を有する。これらのものの欠点は、勿論、過酸化水素化した該1部成要素物質が硬化するのに長時間を要するという点である。

ミンク（Mink）らは米国特許第3,944,519号明細書において硬化方式を、過酸化水素化したビニルからアルケニル基に対する水酸化ケイ素付加の白金触媒作用、すなわち



に変えることによつて上記樹脂の硬化速度を増加することにより、上記従来者の問題を克服している。すなわちミンクらはビニル含有ポリシロキサン樹脂中において低分子量（低粘性）水酸化ケイ素交差結合剤の有機ポリシロキサンを使用して、該ビニルシロキサン樹脂の硬化速度を高め、また粘性を減少させて、それを容易に取扱うことができるようにしたのである。上記特許明細書は特定の水酸化ケイ素官能交差結合剤のみが有効であることを暗示しており、低分子量のビニル含有希釈剤の使

用については、該明細書中に示され、または提案されていない。

今回特定の低分子量のビニル含有希釈剤を添加することにより、高粘性の圧型用樹脂の望ましい機械的性質を犠牲にすることなく該圧型用樹脂をより低粘性ならしめ得ることを発見した。

本発明は、(a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 単位 6? ないし8?モル及び $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2 \text{SiO}_{1/2}$ 単位3?ないし5?モルを含有する有機ポリシロキサンであつて、しかも/分子あたり平均少くとも8個のケイ素原子を有するものと；(b) 前記(a)に對する、水酸化ケイ素含有交差結合剤であつて、しかも前記(a)及び下記(c)中に存在する $\text{CH}_2 = \text{CHSi}$ の/分子あたり、水酸化ケイ素約0.9ないし1.1/モルを供給するのに十分な量において存在するものと；(c) 水酸化ケイ素と $\text{CH}_2 = \text{CHSi}$ - との反応に對して触媒作用をするのに十分な量の白金触媒との混合体より実質的に成り；式：

$[\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2 \text{SiO}_{1/2}]_2 \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ を有する反応性希釈剤(d)を添加することを特徴とする改良をし

た、改良された硬化し得る組成物より成る。

本発明において該有機ポリシロキサン樹脂(n)は高凝縮樹脂である。この樹脂(n)の典型的特徴は、硬化された組成物に望ましい機械的強度を与えるのに十分に高い粘性を有することである。樹脂(n)は、上記に開いたミントラにより述べられたものと本質的に同一であり、6乃至18モル当りの範囲におけるモノフェニルシロキサン単位、3乃至15モル当りの範囲におけるジメチルビニルシロキサン単位より成るものである。好ましくは、樹脂(n)はモノフェニルシロキサン単位7.5モル当りと、ジメチルビニルシロキサン単位2.5モル当りとより成るものである。

この樹脂は、対応するクロロシランまたはアルコキシシランの慣用の加水分解及び縮合技術により容易に製造される。樹脂(n)の分子量に対しては、いかなる上限も存在しないように思われるけれど、該樹脂は1分子当り少くとも8個のケイ素原子を有する重合体を持つべきである。これは該樹脂に於ける適切な弾性的強度を確保するためである。

製造することができる。

白金触媒(m)、白金金属を微粉化して、種々の担体上の白金としたものから、ヘキサクロロ白金(IV)酸(第二酸化白金)及び白金化合物に至るまでの範囲の任意の周知形態の触媒白金でよい。少量の触媒中の第二酸化白金または $[(R_3P)_2PtCl_2]_2$ (式中Rはメチル、エチル、プロピルまたはブチルである)が好ましい。

成分(n)、(l)及び(l)の合計の100重量部当り、白金少くとも0.1重量部が存在すべきであり、100万部当り、Pt 1〜20部が好ましい。

本発明の特徴である成分は成分(n)すなわちビニル含有シロキサン樹脂成分

$[CH_2=CH(CH_3)_2SiO]_2Si(C_6H_5)_2$ である。

この希釈剤(d)と成分(n)とを、(n)対(d)の比20/80ないし50/50において混合すると、最大粘度約2.5 Pa・sを有する無溶剤物質が生成する。好ましい比は(n)と(d)の合計の100部である。この特定物質は多くの類似物質の中で本発明に有効であつた唯一のものである。 $[CH_2=CH(CH_3)_2SiO]_2O$ は余

また樹脂(n)は、例えばアルカリ縮合触媒により処理して該樹脂中のシラノール含量を減少させることもできる。

水素化ケイ素含有シロキサン(n)は該硬化し得る組成物において交差縮合剤及び硬化剤としての役目をする。この物質は、共存することができ、かつ該硬化する組成物に望ましい性質を与える任意の水素化ケイ素含有シランまたはシロキサンでよい。この物質は例えば前記ミントラの特許明細書第2欄、第23〜25行に見出される重合体、または $[H(CH_3)_2SiO]_2Si(C_6H_5)_2$ もしくは $[H(CH_3)_2SiO]_3SiC_6H_5$ である。該交差縮合剤は1分子当り少くとも2個のケイ素原子を有しなければならぬ。該硬化し得る組成物において、アルケニル基/モル当り水素化ケイ素0.7ないし1.0モルを与えるのに十分な(n)が存在しなければならぬ。数々の触媒に対して好ましいのは水素化ケイ素/モル当りアルケニル/モルの比である。交差縮合剤(n)は、例えば対応するシラン類の加水分解のような触媒者に公知の慣用の技術により

りに揮発性に過ぎ、一万

$[C_6H_5)(CH_3)(CH_2=CH)SiO]_2O$ 及び

$[CH_2=CH(CH_3)_2SiO]_2SiCH_3(C_6H_5)$ は非揮発性ではあるけれど該硬化された樹脂の機械的性質を低下させた。この物質は上記成分(n)に対して示したものと同一の方法により容易に製造される。

一般的に成分(n)に対しては成分(d)を、少量の希釈剤(d)及び硬化に必要な触媒と共に1包紙(package)に混合する。熱りの希釈剤(n)及び交差縮合剤(n)と共に混合し、第1の包紙を形成する。これらの個々の材料を混合する手段及び手順は、それら材料が均質である限り臨界的ではない。上記2つの包紙は、それらを使用する適当な時間に混和して所定の場所に注進することができる。この組成物は加熱すると速に硬化する。但の物質を該組成物と混合すべき場合には、金組成物の該組成物にそれら物質を添加するよりも、それぞれの包紙に、それらの組成物に混入すべきである。本発明の新組成物中に混入させることである。但の物質はガラス繊維、微粉シリカ、微

砕石英、粉末ガラス、アスベスト、タルタ、カーボンブラック、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウムまたはそれらの混合物のような慣用の充てん剤である。また染料、顔料、酸化防止剤、硬化抑制剤及び腐蝕剤もそれら物質に包含される。

該硬化し得る組成物は、任意の慣用の形態で注盈または含浸に使用することができる。

成分(a)、(b)、(c)及び(d)は任意の上記の所置の添加剤と共に混合し、しかも均質に混合することができる。次いで該組成物を所置の形状に形成し、通常には例えば $100 \sim 150^\circ\text{C}$ のような昇温された温度において硬化させる。取る場合には、硬化された材料を例えば 100°C までの昇温された温度において二次硬化することが望ましいことがある。

下記の実施例は従来技術における執行方式と比較するためのものであり、これら実施例は特許請求の範囲に記載の本発明を限定するものではない。実施例1/

メソフェニルシロキサン単位 7.5 モルとビニル

ジメチルシロキサン単位 2.5 モルとより成る有機樹脂を製造し、「A」と命名した。「B」、「C」及び「D」と命名した種々のタイプの交差結合剤を製造し、下記第I表に示す量で慣用の技術によりAと混合した。BとAとの混合物は下記第II表、中央欄に於ける前記メンタラの米国特許

第3,944,517号明細書に於ける従来技術の例である。Bは $(\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ であり、Cは $(\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO})_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ であり、かつDはジフェニルシロキサン単位 7.5 モルと、 HCH_3SiO 単位 5.5 モルと、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位 1.0 モルとである。触媒はトルエン中における $1/5[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PtCl}_2$ であつた。実施例1、2及び3は本発明の範囲外であり、従来技術を示す。

実施例4、5及び6は本発明を説明するものであり、かつ(4)、

$(\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ の添加の効果を示す。2種成要素組成物を製造した。この場合第一の成要素は有機樹脂(a)と交差結合剤(b)と

であり、第二の成要素は成分(a)と、触媒と、担体としての少量の成分(a)とであつた。該第一の成要素系対第二の成要素系の比は $10:1$ であつた。結果を下記第II表に示す。

実施例2

本実施例は従来技術の希釈剤(ϕVMeSi) $_2\text{O}$ と本発明の希釈剤との比較を説明するものである。従来技術の希釈剤の量を増加させるにつれて、得られる樹脂の曲げ強さ(flex strength)は低下する。希釈剤を増加せれば粘度が減少して有機樹脂を容易に取扱うことができる。

第III表の実例7、8及び9は反応性希釈剤としての(ϕVMeSi) $_2\text{O}$ の使用を示す。上式中において ϕ は C_6H_5 -であり、Viは $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ であり、かつMeは CH_3 -である。再び2種成要素組成物を製造したが、この場合第一の成要素は有機樹脂(a)と交差結合剤(b)とであり、第二の成要素系は(ϕVMeSi) $_2\text{O}$ と、触媒と、担体としての成分(a)の少量とであつた。該第一の成要素系対第二の成要素系の比は $10:1$ であつた。触媒

は前記実施例1に使用したものと同一であつた。

表 I

実験 番号	精製 炭素 A	精製 炭素 B	精製 炭素 C	精製 炭素 D	精製 炭素 組成 ppm	未硬化時 25°Cにおける 粘度 Pa·s	硬化時 曲げ強さ psi	硬化時 正割 モジュラス psi × 10 ⁵	硬化時 正割 モジュラス psi × 10 ⁵	正割/正割 比
1	74.3	25.7			10	3.0	5500	1.25	0.163	7.67
2	81.4		18.6		10	3.0	7500	1.40	0.50	2.80
3	70			30	10	>40.0	7500	1.54	0.85	1.81

表 II

実験 番号	全精製 炭素 A	全精製 炭素 B	全精製 炭素 C	全精製 炭素 D	精製炭 素成分 (d)	精製 組成 ppm	全精製炭素の 25°Cにおける 粘度、Pa·s	硬化時 曲げ強さ psi	硬化時正割 モジュラス psi × 10 ⁵	硬化時正割 モジュラス psi × 10 ⁵	正割/正割 比
4	78.3	29.2			2.5	10	5.0	3255	0.933	0.128	7.29
5	86.2		21.3		2.5	10	2.0	6133	1.27	0.428	2.97
6	74			33.5	2.5	10	5.0	7543	1.72	1.01	1.69

実 験 例

実験 番号	金剛砂 量 A	金剛砂 量 B	金剛砂含量 (SiMe_2O) ₂ O	加熱 時間 ppm	25°Cにおける 第一鋼板表面の 粘度, Pa·s	25°Cにおける 全成分の粘度 Pa·s	硬化時 粘度, Pa·s	硬化時正割 モジュラス $\text{psi} \times 10^5$	硬化時正割 モジュラス $\text{psi} \times 10^5$	正割/正割 比
7	79.2	29.2	1.67	10	3.3	17.8 [*]	3434	.796	.128	6.2
8	76.6	30.2	3.33	10	2.1	4.8	1667	.259	.129	2.00
9	74.0	31.0	5.00	10	水で希釈	水で希釈	549	.042	----	----

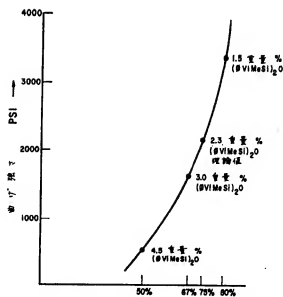
* 非常に不透明

* 図面の簡単な説明

添付図面は樹脂中における (SiMe_2O)₂O 種々の量の効果を示すグラフ図である。

樹脂中における種々の量
(SiMe_2O)₂O 液効果

代理人 浅 村 晴
外 4 名



第2成分系中における五環樹脂/(SiMe_2O)₂O = %